

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



1/15/01
#2
jc542 U.S. PTO
09/691915
10/19/00

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 199 50 943.3
Anmeldetag: 22. Oktober 1999
Anmelder/Inhaber: Aventis CropScience GmbH, Berlin/DE
Bezeichnung: Synergistische herbizide Mittel enthaltend Herbizide aus der Gruppe der Hemmstoffe der Hydroxyphenylpyruvat-Dioxygenase
IPC: A 01 N 43/80
Bemerkung: Die Anmelderin firmierte bei Einreichung dieser Patentanmeldung unter:
Hoechst Schering AgrEvo GmbH

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Juli 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

Faust

5 Synergistische herbizide Mittel enthaltend Herbizide aus der Gruppe der Hemmstoffe der Hydroxyphenylpyruvat-Dioxygenase

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, die gegen unerwünschten Pflanzenzuwuchs eingesetzt werden können und als Wirkstoffe eine Kombination von mindestens zwei Herbiziden enthalten.

10 Speziell er betrifft sie herbizide Mittel, welche als Wirkstoff ein Herbizid aus der Gruppe der Hemmstoffe der Hydroxyphenylpyruvat-Dioxygenase in Kombination mit mindestens einem weiteren Herbizid enthalten.

15 Herbizide aus der oben genannten Gruppe der Hemmstoffe der Hydroxyphenylpyruvat-Dioxygenase sind aus zahlreichen Dokumenten bekannt. Solche in jüngerer Vergangenheit offenbarten Hemmstoffe tragen üblicherweise einen substituierten Benzoylest an einem ebenfalls substituierten Rest aus der Gruppe Cyclohexanion, Pyrazol, Isoxazol, Isothiazol und 3-Oxopropionitril. So werden in WO 97/23135 Benzoylpirazole, in EP-A 0 810 227 Benzoylisoxazole und in WO 98/29406 Benzoylcyclohexandione mit jeweils herbizider Wirkung beschrieben. Aus der prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten Deutschen Patentanmeldung 198 40 337 sind weitere herbizide Benzoylesterivate bekannt. Dort wird auch auf den gleichartigen Wirkmechanismus, der den hier beschriebenen Benzoylderivaten zugrunde liegt, hingewiesen.

20 Die Anwendung der aus diesen Schriften bekannten Benzoylderivate ist jedoch in der Praxis häufig mit Nachteilen verbunden. So ist die herbizide Wirkamkeit der bekannten Verbindungen nicht immer ausreichend, oder bei ausreichender herbizider Wirksamkeit werden unerwünschte Schädigungen der Nutzpflanzen beobachtet.

25 Die Anwendung der aus diesen Schriften bekannten Benzoylderivate ist jedoch in der Praxis häufig mit Nachteilen verbunden. So ist die herbizide Wirkamkeit der bekannten Verbindungen nicht immer ausreichend, oder bei ausreichender herbizider Wirksamkeit werden unerwünschte Schädigungen der Nutzpflanzen beobachtet.

30 Die Wirksamkeit von Herbiziden hängt unter anderem von der Art des eingesetzten Herbizids, dessen Aufwandmenge, der Zubereitung, den jeweils zu bekämpfenden Schadpflanzen, den Klima- und Bodenverhältnissen, etc. ab. Ein weiteres Kriterium ist die Dauer der Wirkung bzw. die Abbaugeschwindigkeit des Herbizids. Zu berücksichtigen sind gegebenenfalls auch Veränderungen in der Empfindlichkeit von Schadpflanzen gegenüber einem Wirkstoff, die bei längerer Anwendung oder geographisch begrenzt auftreten können. Solche Veränderungen äußern sich als mehr oder weniger starke Wirkungsverluste und lassen sich nur bedingt durch höhere Aufwandmengen der Herbizide ausgleichen.

10 Wegen der Vielzahl möglicher Einflussfaktoren gibt es praktisch keinen einzelnen Wirkstoff, der die gewünschten Eigenschaften für unterschiedliche Anforderungen, insbesondere hinsichtlich der Schadpflanzenspezies und der Klimazonen, in sich vereinigt. Dazu kommt die ständige Aufgabe, die Wirkung mit immer geringerer Aufwandmenge an Herbiziden zu erreichen. Eine geringere Aufwandmenge reduziert nicht nur die für die Applikation erforderliche Menge eines Wirkstoffs, sondern reduziert in der Regel auch die Menge an nötigen Formulierungshilfsmitteln. Beides verringert den wirtschaftlichen Aufwand und verbessert die ökologische Verträglichkeit der Herbizidbehandlung.

15 Eine häufig angewandte Methode zur Verbesserung des Anwendungsprofils eines Herbizids besteht in der Kombination des Wirkstoffs mit einem oder mehreren anderen Wirkstoffen, welche die gewünschten zusätzlichen Eigenschaften beisteuern. Allerdings treten bei der kombinierten Anwendung mehrerer Wirkstoffe nicht selten Phänomene der physikalischen und biologischen Unverträglichkeit auf, z. B. mangelnde Stabilität einer gemeinsamen Formulierung, Zersetzung eines Wirkstoffs bzw. Antagonismus der Wirkstoffe. Erwünscht dagegen sind Kombinationen von Wirkstoffen mit günstigem Wirkungsprofil, hoher Stabilität und möglichst synergistisch verstärkter Wirkung, welche eine Reduzierung der Aufwandmenge im Vergleich zur Einzellapplikation der zu kombinierenden Wirkstoffe erlaubt.

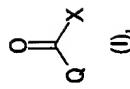
Keine der weiter oben genannten Schriften offenbart, daß zahlreiche Verbindungen aus der Gruppe der Hemmstoffe der Hydroxyphenylpyruvat-Dioxygenase zusammen mit ausgewählten anderen Herbiziden synergistische Effekte zeigen.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von herbiziden Mitteln mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Eigenschaften.

Ein Gegenstand der Erfindung sind herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt an

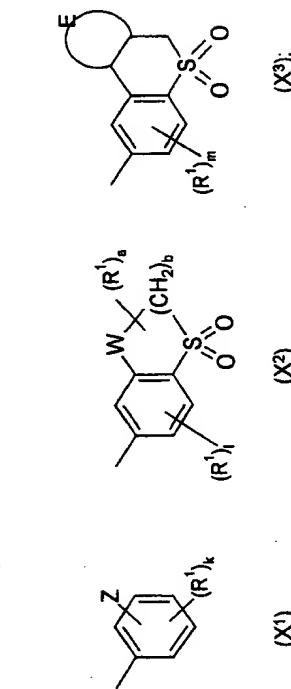
10

A) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) sowie deren landwirtschaftlich üblichen Salze (Komponente A)

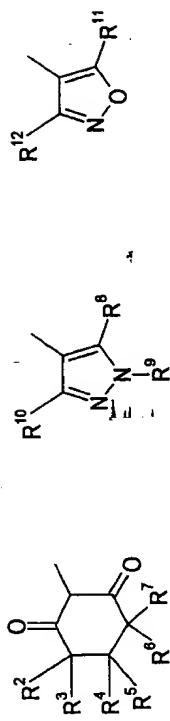


15 worin

X einen Rest X¹, X² oder X³



20 Q einen Rest Q¹, Q², Q³, Q⁴ oder Q⁵



(Q¹)



(Q⁴)

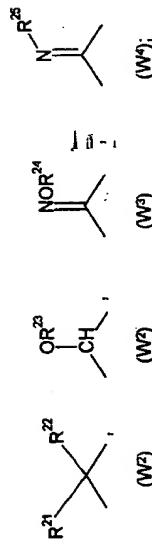
z einen Rest Z¹, CH₂·Z¹ oder Z²,

5 Z¹ ein über Kohlenstoff oder Stickstoff verknüpfter fünf- bis zehngliedriger monocyclischer oder bicyclischer gesättigter, teilgesättigter, vollständig ungesättigter oder aromatischer Ring, der neben Kohlenstoffatomen 1, 2, 3 oder 4 Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthält und der gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogen, Cyano, Nitro, Cyano-(C₁-C₄)-alkyl, CO-R¹⁵, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₄)-alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₄)-alkylthio, (C₁-C₄)-alkylthio, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogen, Cyano, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl oder Halogen-(C₁-C₄)-alkyl substituiertes Phenyl oder eine Oxogruppe, die gegebenenfalls auch in der tautomeren Form als Hydroxygruppe vorliegen kann, substituiert ist;

10 Z² (C₃-C₁₂)-Cycloalkyloxy-(C₁-C₄)-alkyl, Aryloxy-(C₁-C₄)-alkyl, Heteroaryloxy-(C₁-C₄)-alkyl, Heteroacydyl-(C₁-C₄)-alkyl, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Aryl-(C₁-C₄)-alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Heteroaryl-(C₁-C₄)-alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl;

20

W eine der Gruppen W¹, W², W³ oder W⁴



5 Y O oder NR²⁸:

E zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen, an denen es gebunden ist, einen Phenylring oder einen 5- bis 6-gliedrigen Heterocyclo, der gesättigt, teilgesättigt, vollständig ungesättigt oder aromatisch sein kann und 1, 2 oder 3 Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthält, wobei der Heterocyclo nicht mehr als 2 Schwefel- oder 2 Sauerstoffatome enthält und der die Gruppe E enthaltende Phenylring oder Heterocyclo

gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch (C₁-C₆)-Alkyl, Halogen-(C₁-C₆)-alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₆)-alkythio, (C₁-C₆)-Alkythio, Halogen-(C₁-C₆)-alkylthio, (C₁-C₆)-Alkylsulfinyl, Halogen-(C₁-C₆)-alkylsulfinyl, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, Halogen-(C₁-C₆)-alkylsulfonyl, Aminosulfonyl, (C₁-C₆)-Alkylaminosulfonyl, (C₂-C₁₂)-Dialkylaminosulfonyl, NR²⁸R²⁷, (C₂-C₆)-Alkoalkyl, (C₂-C₆)-Alkoxycarbonyl, (C₂-C₆)-Alky, Halogen, Cyan, Nitro oder gegebenenfalls durch (C₁-C₆)-Alky, Halogen, Cyan oder Nitro substituiertes Pyridyl substituiert ist;

R¹ Halogen, Cyan, Nitro, (Y_n-S(O)_q-R²⁸, (Y_n-CO-R¹⁵ oder gegebenenfalls durch ein bis fünf Halogenatome oder ein bis drei (C₁-C₄)-Alkoxy-Gruppen substituiertes (C₁-C₆)-Alky, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)-Alkynyl oder (C₁-C₆)-Alkoxy;

R², R³, R⁵ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₆)-Alky;

R⁴ Wasserstoff, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₆)-Alkythio und (C₁-C₆)-Alkoxy substituiertes (C₁-C₆)-Alky, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Tetrahydropyranyl-3, Tetrahydropyranyl-4 oder Tetrahydropyranyl-3;



R⁶ Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alky oder CO₂R¹⁵, oder

R⁸ und R⁹ bilden gemeinsam eine Bindung oder einen drei- bis sechsgliedrigen carbocyclischen Ring;

10 R⁸ OR²⁸, Thio, (C₁-C₆)-Alkythio, Halogen-(C₁-C₆)-alkythio, (C₁-C₆)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₆)-alkylsulfonyl, Halogen, NR²⁸R²⁷, Phenylthio, Phenylsulfonyl oder Phenylcarbonylmethylthio, wobei die drei letztgenannten Gruppen gegebenenfalls durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe (C₁-C₃)-Alky, Halogen, Cyan und Nitro substituiert sind;

R⁹ Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alky, Halogen-(C₁-C₆)-alkyl, (C₂-C₆)-Alkynyl, CH₂CH₂OR³⁰ oder gegebenenfalls im Phenylring durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe (C₁-C₃)-Alky, Halogen, Cyan und Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl;

R¹⁰ Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alky, Halogen-(C₁-C₆)-alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, Halogen, Cyan oder Nitro;

25 R¹¹ Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alky, Halogen-(C₁-C₆)-alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl oder Halogen-(C₃-C₆)-cycloalkyl;

R¹² Wasserstoff, (C₂-C₆)-Alkoxy carbonyl, Halogen-(C₂-C₆)-alkoxy carbonyl, S(O)_qR²⁸, CO₂H oder Cyan;

5	R^{14}	Cyano, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkoxy carbonyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkyl carbonyl, $S(O)_q\text{-}R^{30}$ oder $C(O)\text{NR}^{29}\text{R}^{27}$.	5	R^{25}	Z^1 ;
10	R^{15}	$(C_1\text{-}C_4)$ -Alkyl, Halogen-($C_1\text{-}C_4$)-alkyl oder $NR^{29}R^{27}$.	10	R^{26}	Wasserstoff oder $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkyl;
15	R^{16} und R^{17}	unabhängig voneinander gegebenenfalls durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkyl, Halogen-($C_1\text{-}C_6$)-alkyl, $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkoxy und Halogen-($C_1\text{-}C_6$)-alkoxy substituiertes $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkenyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkinyl, Halogen-($C_1\text{-}C_6$)-alkyl, Aryl oder Aryl-($C_1\text{-}C_6$)-alkyl;	10	R^{27}	Wasserstoff, $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkyl oder $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkoxy, oder R^{28} und R^{27} bilden zusammen $(CH_2)_2$, $(CH_2)_3$, $(CH_2)_4$, $(CH_2)_5$, oder $(CH_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$;
20	R^{18} und R^{19}	unabhängig voneinander Wasserstoff oder R^{16} , oder R^{18} und R^{19} bilden zusammen eine $(C_2\text{-}C_5)$ -Alkenylkette;	15	R^{28}	$(C_1\text{-}C_4)$ -Alkyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkinyl, Halogen-($C_1\text{-}C_6$)-alkyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -alkylsulfonyl, $C(O)\text{NR}^{29}\text{R}^{27}$, $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkylsulfonyl, Halogen-($C_1\text{-}C_6$)-alkylsulfonyl, oder gegebenenfalls im Phenylring durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe $(C_1\text{-}C_3)$ -Alkyl, Halogen, Cyano und Nitro substituiertes Phenyl, Benzyl, Benzoyl, $CH_2\text{C}(O)\text{Phenyl}$ oder Phenylsulfonyl;
25	R^{20}	$(C_1\text{-}C_4)$ -Alkyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkenyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkinyl, Halogen-($C_1\text{-}C_6$)-alkyl, Halogen-($C_2\text{-}C_6$)-alkoxy, Halogen-($C_2\text{-}C_6$)-alkenyl, Halogen-($C_2\text{-}C_6$)-alkinyloxy oder Halogen-($C_2\text{-}C_6$)-alkenylxyloxy;	20	R^{30}	$(C_1\text{-}C_6)$ -Alkyl oder $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkoxy;
30	R^{21}	Wasserstoff, $(C_1\text{-}C_4)$ -Alkyl, Halogen-($C_1\text{-}C_4$)-alkyl, Z^1 , $O\text{-}Z^1$, $S\text{-}Z^1$ oder $NR^{30}Z^1$.	25	a	0, 1, 2, 3 oder 4;
30	R^{22}	Wasserstoff, $(C_1\text{-}C_4)$ -Alkyl, $(C_2\text{-}C_4)$ -Alkenyl oder $(C_2\text{-}C_4)$ -Alkinyl, oder R^{21} , R^{22} bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie gebunden sind, eine Carbonylgruppe oder eine gegebenenfalls durch ein oder zwei $(C_1\text{-}C_3)$ -Alkylreste substituierte $O\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$ Gruppe, oder R^{21} steht für Wasserstoff und R^{22} steht für Z^1 ;	30	b	1 oder 2;
30			30	k	0, 1, 2 oder 3;
30			30	l	0, 1 oder 2;
30			30	m	0 oder 1;

n 0 oder 1;
 p 1, 2 oder 3;
 5 q 0, 1 oder 2;
 w 0, 1, 2 oder 3 bedeuten,
 10 und
 B) mindestens einer Verbindung (Komponente B) aus einer der Gruppen
 B-a) der selektiv in Getreide gegen monokotyle und/oder dikotyle Schadpflanzen
 wirksamen Herbizide,
 15 B-b) der selektiv in Mais gegen monokotyle und/oder dikotyle Schadpflanzen
 wirksamen Herbizide,
 B-c) der selektiv in Reis gegen monokotyle und/oder dikotyle Schadpflanzen
 wirksamen Herbizide,
 B-d) der nichtselektiv im Nichtkulturland und/oder selektiv in transgenen Kulturen
 20 gegen monokotyle und/oder dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbizide,
 wobei diese Mittel die Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze (Komponente
 A) und die Verbindungen der Gruppen B-a) bis B-d) (Komponente B) in einem
 Gewichtsverhältnis von 1:2000 bis 2000:1 enthalten.

25 In Formel (I) und allen nachfolgenden Formeln können kettenförmige kohlenstoff-
 hältige Reste wie Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkylamino und
 Alkythio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im
 Kohlenstoffgerüst wie Alkeny und Alkiny jeweils geradkettig oder verzweigt sein.
 Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoff-
 gerüste, z.B. mit 1 bis 6 C-Atomen bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 4
 C-Atomen, bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengefügten Bedeutungen wie

n-Alkoxy, Halogenalkyl usw., bedeuten z.B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t-
 oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Heptyl, i-Heptyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyl,
 wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkinylreste haben
 die Bedeutung der den Alkyresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste;
 5 Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl,
 But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl;
 Alkinyl bedeutet z.B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl.
 Die Mehrfachbindung kann sich in beliebiger Position des ungesättigten Rests
 befinden.

10 Cycloalkyl bedeutet, sofern nicht anders angegeben, ein carbocyclicisches,
 gesättigtes Ringsystem mit drei bis neun C-Atomen, z.B. Cyclopropyl, Cyclopentyl
 oder Cyclohexyl. Analog bedeutet Cycloalkenyl eine monocyclische Alkenylgruppe
 mit drei bis neun Kohlenstoffringgliedern, z.B. Cyclopentyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl
 und Cyclohexenyl, wobei sich die Doppelbindung an beliebiger Position befinden
 kann..

15 Im Falle einer zweifach substituierten Aminogruppe, wie Dialkylamino, können diese
 beiden Substituenten gleich oder verschieden sein.

20 Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Halogenalkyl, -alkenyl und -alkinyl
 bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom,
 insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl,
 Alkenyl bzw. Alkinyl, z.B. CF₃, CHF₂, CF₃CF₂, CH₂F-CHCl, CCl₃, CHCl₂,
 25 CH₂CH₂Cl; Halogenalkoxy ist z.B. OCF₃, OCHF₂, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃ und
 OCH₂CH₂Cl; entsprechendes gilt für Halogenalkeny und andere durch Halogen
 substituierte Reste.

Unter dem Begriff Heterocycl sind die Reste von drei- bis neungliedrigen,
 gesättigten, teilweise oder vollständig ungesättigten Heterocyclen zu verstehen, die
 ein bis drei Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff und
 Schwefel enthalten. Die Verknüpfung kann, sofern chemisch möglich an beliebiger

30 30 Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoff-
 gerüste, z.B. mit 1 bis 6 C-Atomen bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 4
 C-Atomen, bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengefügten Bedeutungen wie

Position des Heterocyclus erfolgen. Bevorzugt steht Heterocyclus für Aziridinyl, Oxiranyl, Tetrahydropyranyl, Tetrahydropyranyl, Thiazolidinyl, Thiazolinyl, Pyrazolidinyl, Morpholinyl, Isoxazolidinyl, Isoxazolinyl, Pyrazolidinyl, Pyrazolinyl, Oxepanyl, Azepanyl, Piperidinyl, Dioxolanyl, Dioxanyl, Pyrazinyl, Piperazinyl, Oxepanyl, Azepanyl.

5

Heteroaryl steht für den Rest eines Heteroaromaten, der neben Kohlenstoffringdierern ein bis fünf Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthält. Bevorzugt steht Heteroaryl für Furanyl, Thieryl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Isoxazolyl, Isothiazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,2,4-Triazolyl, 1,2,3-Oxadiazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,2,5-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, 1,2,3-Thiadiazolyl, 1,2,4-Thiadiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl, Tetrazolyl, Pyridyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, 1,2,4-Triazinyl, 1,3,5-Triazinyl.

10

Aryl steht für einen aromatischen mono- oder polycyclischen Kohlenwasserstoffrest, z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl und Phenanthryl.

15

Die Angabe "partiell oder vollständig halogeniert" soll zum Ausdruck bringen, daß in den derart charakterisierten Gruppen die Wasserstoffatome zum Teil oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können.

20

Ist eine Gruppe oder ein Rest mehrfach substituiert, so ist darunter zu verstehen, daß bei der Kombination der verschiedenen Substituenten die allgemeinen Grundsätze des Aufbaus chemischer Verbindungen zu beachten sind, d.h. daß nicht Verbindungen gebildet werden, von denen der Fachmann weiß, daß sie chemisch instabil oder nicht möglich sind. Dies gilt sinngemäß auch für die Verknüpfungen einzeller Reste.

Ist eine Gruppe oder ein Rest mehrfach durch andere Reste substituiert, so können diese anderen Reste gleich oder verschieden sein.

Ist eine Gruppe oder ein Rest ein- oder mehrfach substituiert ohne nähere Angabe der Anzahl und der Art der Substituenten, so ist darunter zu verstehen, daß diese Gruppe oder dieser Rest durch ein oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, Formyl, Carboxyl, Amino, Thio, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₆)-Alkyl, Halogen-(C₁-C₆)-Alkoxy, (C₂-C₆)-Alkanyl, (C₂-C₆)-Alkinyl, (C₂-C₆)-Alkenyloxy, (C₂-C₆)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkoxy, (C₁-C₆)-Alkythio, Halogen-(C₁-C₆)-Alkythio substituiert ist.

5

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können je nach Art und Verknüpfung der Substituenten als Stereoisomere vorliegen. Sind beispielsweise eine oder mehrere Alkenylgruppen vorhanden, so können Diastereomere auftreten. Sind beispielsweise ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so können Enantiomere und Diastereomere auftreten. Stereoisomere lassen sich aus den bei der Herstellung anfallenden Gemischen nach üblichen Trennmethoden, beispielsweise durch chromatographische Trennverfahren, erhalten. Ebenso können Stereoisomere durch Einsatz stereoselektiver Reaktionen unter Verwendung optisch aktiver Ausgangs- und/oder Hilfsstoffe selektiv hergestellt werden. Die Erfindung betrifft auch alle Stereoisomeren und deren Gemische, die von der allgemeinen Formel I umfaßt, jedoch nicht spezifisch definiert sind.

10 Von näherem Interesse sind herbizide Mittel, die als Komponente A) eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten, in der Q für einen der Reste Q¹, Q², Q³ oder Q⁴ steht.

15 Von besonderem Interesse sind herbizide Mittel, die als Komponente A) eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten, in der Q für einen der Reste Q¹, Q² oder Q³, vorzugsweise Q¹ oder Q³ steht.

20 Von besonderem Interesse sind herbizide Mittel, die als Komponente A) eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten, in der Q für einen der Reste X¹, X², X³ oder X⁴ steht.

25 Von besonderem Interesse sind herbizide Mittel, die als Komponente A) eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten, in der Q für einen der Reste Q¹, Q² oder Q³, vorzugsweise Q¹ oder Q³ steht.

30 Von besonderem Interesse sind auch herbizide Mittel, die als Komponente A) eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), in der X für einen Rest X¹ steht, enthalten.

Aus der Gruppe B-a) eignen sich für die Bekämpfung von monokotylen und/oder dikotylen Schadpflanzen in Getreide besonders die Herbizide amidosulfuron, bentazon, bromoxynil, carfentrazone-ethyl, chlortoluron, clodinafop, cloransulam-methyl, diclofop-methyl, fenoxaprop-p-ethyl, floratsulam, flufenacet, fluoroglycofen-ethyl, flupyrifos-methyl-sodium, iodosulfuron, isoproturon, metsulfuron, pendimethalin, pyraflufen-ethyl, sulfosulfuron, thifensulfuron, tralkoxydim, tribenuron, das aus WO 97/08156 bekannte Herbizid 2-Amino-4-(1-fluor-1-methylethyl)-6-(3-phenyl-1-cyclobutyl-1-propylamino)-1,3,5-triazin und das aus WO 95/10507 bekannte Herbizid N-[{4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl}-aminocarbonyl]-2-methoxycarbonyl-5-methylsulfonylaminomethyl-benzolsulfonamid.

10 Ganz besonders geeignet sind bromoxynil, clodinafop, fenoxaprop-p-ethyl, iodosulfuron, pyraflufen-ethyl, tralkoxydim, 2-Amino-4-(1-fluor-1-methylethyl)-6-(3-phenyl-1-cyclobutyl-1-propylamino)-1,3,5-triazin und Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel (II).

15 Aus der Gruppe B-b) eignen sich für die Bekämpfung von monokotylen und/oder dikotylen Schadpflanzen in Mais besonders die Herbizide acetochlor, alachlor, atrazin, bromoxynil, carfentrazone-ethyl, dicamba, diflufenzopyr, dimethenamid, flufenacet, flumeisulam, fluthieciel-methyl, halosulfuron, imazamox, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, iodosulfuron, metolachlor, metosulam, mtribuzin, nicosulfuron, pendimethalin, primisulfuron, prosulfuron, pyridate, rimsulfuron, thienylchlor, thifensulfuron-methyl, tritosulfuron und N-[{4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl}-aminocarbonyl]-2-dimethylaminocarbonyl-5-formyl-benzolsulfonamid.

20 Ganz besonders geeignet sind bromoxynil, dicamba, diflufenzopyr, iodosulfuron, nicosulfuron, rimsulfuron und N-[{4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl}-aminocarbonyl]-2-dimethylaminocarbonyl-5-formyl-benzolsulfonamid.

25 Aus der Gruppe B-c) eignen sich für die Bekämpfung von monokotylen und/oder dikotylen Schadpflanzen in Reis besonders die Herbizide amlatos, azimsulfuron, benifuresate, bensulfuron, bentazon, benthiocarb, bromobutide, bispyribac-sodium, butachlor, cinosulfuron, clomazone, cyclosulfamuron, ethoxysulfuron, espriacib,

imazosulfuron, KPP-314, pyribenzoxim, mfenacet, molinate, oxaziclorfone, OK9701, oxadiargyl, pretilachlor, propanil, pyrazosulfuron, quinchlorac, triclopyr und das aus EP-A 0 863 705 bekannte Herbizid 1-(3-Chlor-4,5,6,7-tetrahydropyrazolo-[1,5-a]-pyridin-2-yl)-5-(methylpropargylamino)-4-pyrazolylcarbonitril.

5 Ganz besonders geeignet sind benifuresate, bentulsulfuron, ethoxysulfuron, molinate, oxaziclorfone und 1-(3-Chlor-4,5,6,7-tetrahydropyrazolo-[1,5-a]-pyridin-2-yl)-5-(methylpropargylamino)-4-pyrazolylcarbonitril.

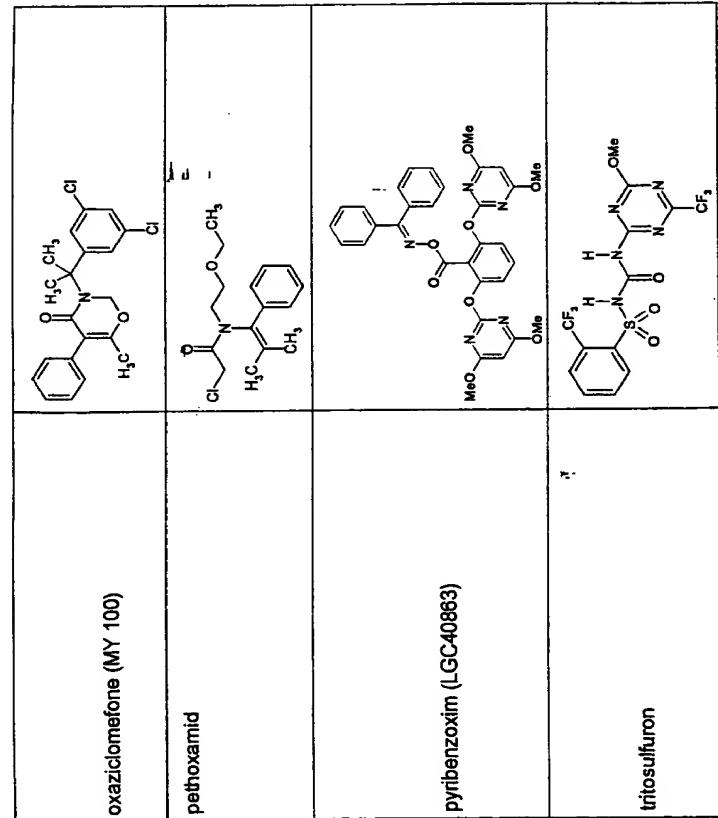
Aus der Gruppe B-d) eignen sich für die Bekämpfung von monokotylen und/oder dikotylen Schadpflanzen im Nichtkulturland und/oder selektiv in transgenen Kulturen besonders die Herbizide glufosinate, glyphosate, imazamox, imazaquin, imazethapyr und sulfosate. Ganz besonders geeignet sind glufosinate und glyphosate.

10 15 Die oben mit ihren Common Names genannten Wirkstoffe sind beispielsweise aus "The Pesticide Manual" 11. Auflage, 1997, British Crop Protection Council, bekannt, beziehungsweise sind aus nachfolgender Tabelle ersichtlich:

Common name oder Code No.	Struktur
florasulam	
flufenacet	
iodosulfuron	

Aus der Gruppe B-c) eignen sich für die Bekämpfung von monokotylen und/oder dikotylen Schadpflanzen in Reis besonders die Herbizide amlatos, azimsulfuron, benifuresate, bensulfuron, bentazon, benthiocarb, bromobutide, bispyribac-sodium, butachlor, cinosulfuron, clomazone, cyclosulfamuron, ethoxysulfuron, espriacib,

30



Die erfindungsgemäßen Mittel lassen sich zur selektiven Bekämpfung von annuellen

und perennierenden monokotylen und dikotylen Schadpflanzen in Getreide- (beispielsweise Gerste, Hafer, Roggen, Weizen), Mais- und Reiskulturen sowie in transgenen Nutzpflanzenkulturen oder auf klassischem Wege selektierten

5 Nutzpflanzenkulturen, die gegen die Wirkstoffe A) und B) resistent sind, einsetzen.

Ebenso sind sie zur Bekämpfung unerwünschter Schadpflanzen einsetzbar in Plantagenkulturen wie Ölpalme, Kokospalme, Gummibaum, Zitrus, Ananas, Baumwolle, Kaffee, Kakao u.a. sowie im Obst- und Weinbau.

10 Die erfindungsgemäßen Mittel erfassen ein breites Unkautspektrum. Sie eignen sich beispielsweise zur Bekämpfung von annuellen und perennierenden Schadpflanzen wie beispielsweise aus den Spezies Abutilyon, Aloppecurus, Avena, Chenopodium, Cynden, Cyperus, Digitalia, Echinochloa, Elymus, Galium, Ipomoea, Lamium, Matricaria, Scirpus, Setaria, Sorghum, Veronica, Viola und Xanthium,

15 Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel zeichnen sich auch dadurch aus, daß die in den Kombinationen verwendeten und wirksamen Dosierungen der Komponenten A) und B) gegenüber einer Einzeldosierung verringert ist, so daß eine Reduzierung der nötigen Aufwandmengen der Wirkstoffe ermöglicht wird.

20 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Herbizide A) mit einem oder mehreren Herbiziden B) auf die Schadpflanzen, Pflanzenreste davon oder die Anbaufläche appliziert.

25 Bei der gemeinsamen Anwendung von Herbiziden des Typs A) und B treten überadditive (= synergistische) Effekte auf. Dabei ist die Wirkung in den Kombinationen stärker als die zu erwartende Summe der Wirkungen der eingesetzten Einzelerbizide und der Wirkung des jeweiligen einzelnen Herbizids A)

30 und B). Die synergistischen Effekte erlauben eine Reduzierung der Aufwandmenge, die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutern und Ungräsern, einen schnelleren Einsatz der herbiziden Wirkung, eine längere Dauewirkung, eine

In den erfindungsgemäßen Kombinationen benötigt man in der Regel Aufwandmengen im Bereich von 1 bis 2000 g, vorzugsweise 10 bis 500 g

5 Aktivsubstanz pro Hektar (a/Ha) der Komponente A) und 1 bis 2000 g, vorzugsweise 1 bis 500 g der Komponente B).

Die Gewichtsverhältnisse der einzusetzenden Komponenten A) zu B) können in weiten Bereichen variiert werden. Vorzugsweise ist das Mengenverhältnis im Bereich von 1:50 bis 500:1, insbesondere im Bereich von 1:20 bis 50:1. Optimale Gewichtsverhältnisse können vom jeweiligen Applikationsgebiet, Unkautspektrum und der eingesetzten Wirkstoffkombination abhängen und in Vorversuchen bestimmt werden.

10 Bereich von 1:50 bis 500:1, insbesondere im Bereich von 1:20 bis 50:1. Optimale Gewichtsverhältnisse können vom jeweiligen Applikationsgebiet, Unkautspektrum und der eingesetzten Wirkstoffkombination abhängen und in Vorversuchen bestimmt werden.

bessere Kontrolle der Schadpflanzen mit nur einer bzw. wenigen Applikationen sowie eine Ausweitung des möglichen Anwendungsztraumes. Diese Eigenschaften sind in der praktischen Unkrautbekämpfung gefordert, um landwirtschaftliche Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch diese neuen Kombinationen hinsichtlich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertragen.

Die erfundungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können sowohl als

10 Mischformulierungen der Komponenten A) und B), gegebenenfalls mit weiteren üblichen Formulierungshilfsmitteln vorliegen, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten oder partiell getrennt formulierten Komponenten mit Wasser hergestellt werden.

15 Die Komponenten A) und B) können auf verschiedene Arten formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als allgemeine Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wässrige Lösungen (SL), Emulsionen (EW) wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Ol-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspensions-, Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate zur Boden- oder Streuapplikation oder wasserdispersierbare Granulale (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln oder Wachse.

20 Die einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London. Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of

Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and 5 Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

10 Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie anderen Herbiziden, Fungiziden oder Insektiziden, sowie Saatnern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

15 Spritzpulver (benetzbares Pulver) sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyethoxylierte Fettsäkohole oder -Fettamine, Alkansulfonate oder Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonatsäures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonatsäures Natrium, dibutylnaphthalain-sulfonatsäures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsäures Natrium enthalten.

20 Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffs in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylool oder auch höherseidenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren ionischen oder nichtionischen Tensiden (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonatsäure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolester,

25 30 Fettalkoholpolyglykolester, Propyleneoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxyethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffs mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomenerde.

5 Granulate können entweder durch Verdünnen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebstoffen, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolin oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischer und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 0,2 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe der Typen A) und B), wobei je nach Formulierungsart folgende Konzentrationen üblich sind: In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 95 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration z.B. 5 bis 80 Gew.-%, betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 25 Gew.-% Wirkstoff. Bei Granulaten wie dispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilsmittel und Füllstoffe verwendet werden. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%. Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Farb- und Trägerstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und Mittel, die den pH-Wert oder die Viskosität beeinflussen.

20 5 Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulale, sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

10 Die Wirkstoffe können auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Ackerfläche (Ackerboden) ausgebracht werden, vorzugsweise auf die grünen Pflanzen und Pflanzenteile und gegebenenfalls zusätzlich auf den Ackerboden.

15 Eine Möglichkeit der Anwendung ist die gemeinsame Ausbringung der Wirkstoffe in Form von Tankmischungen, wobei die optimalen formulierten konzentrierten Formulierungen der Einzelwirkstoffe gemeinsam im Tank mit Wasser gemischt und die erhältene Spritzbrühe ausgebracht wird.

20 Eine gemeinsame herbizide Formulierung der erfundungsgemäßem Kombination an Komponenten A) und B) hat den Vorteil der leichteren Anwendbarkeit, weil die Mengen der Komponenten bereits im richtigen Verhältnis zueinander eingestellt sind. Außerdem können die Hilfsmittel in der Formulierung aufeinander optimal abgestimmt werden, während ein Tank-mix von unterschiedlichen Formulierungen unerwünschte Kombinationen von Hilfstoffen ergeben kann.

25 5 A. Formulierungsbispiel

a) Ein Stäubemittel (WP) wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile eines Wirkstoff/Wirkstoffgemisches und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

30 b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver (WG) wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile eines Wirkstoff/Wirkstoffgemisches, 64 Gew.-Teile kolloinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonäures Kalium und 1

Gew.-Teil oleoylmethytaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gew.-Teile eines Wirkstoff/Wirkstoffgemisches mit 6 Gew.-Teilen Alkyphenolpolyglykolether (Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis 277 °C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

d) Ein emulgierbares Konzentrat (EC) wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen eines Wirkstoffs/Wirkstoffgemisches, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol als Emulgator.

e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man 75 Gew.-Teile eines Wirkstoff/Wirkstoffgemisches, 10 Gew.-Teile lignosulfonsaures Calcium, 5 Gew.-Teile Natriumlaurysulfat, 3 Gew.-Teile Polyvinylalkohol und 7 Gew.-Teile Kaolin mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man 25 Gew.-Teile eines Wirkstoff/Wirkstoffgemisches, 5 Gew.-Teile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, 2 Gew.-Teile oleoylmethytaurinsaures Natrium, 1 Gew.-Teil Polyvinylalkohol, 17 Gew.-Teile Calciumcarbonat und 50 Gew.-Teile Wasser auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühtrum mittels einer Einströmflasche zerstäubt und trocknet.

B. Biologische Beispiele

Kulturpflanzen wurden im Freiland auf Parzellen von 5 bis 10 m² Größe auf unterschiedlichen Böden und unter verschiedenen Klimabedingungen = herangezogen, wobei das natürliche Vorhandensein von Schadpflanzen beziehungsweise deren Samen im Boden für die Versuche genutzt wurde. Die Behandlung mit den erfundungsgemäßen Mitteln beziehungsweise mit den einzel angewandten Herbiziden A) und B) erfolgte nach dem Aufsaufen der Schad- und der Kulturpflanzen in der Regel im 2- bis 4-Blattstadium. Die Applikation der als WG, WP oder EC formulierten Wirkstoffe oder Wirkstoffkombinationen erfolgte im Nachsauf. Nach 2 bis 8 Wochen erfolgte eine optische Bonitur im Vergleich zu einer unbehandelten Vergleichsgruppe. Dabei zeigte sich, daß die erfundungsgemäßen Mittel eine synergistische herbizide Wirkung gegen wirtschaftlich bedeutende mono- und dikotyle Schadpflanzen aufweisen, d.h. daß die erfundungsgemäßen Mittel meist eine höhere, teilweise deutlich höhere herbizide Wirkung aufweisen als es der Summe der Wirkungen der Einzelherbizide entspricht. Darüber hinaus liegen die herbiziden Wirkungen der erfundungsgemäßen Mittel über den Erwartungswerten nach Colby. Die Kulturpflanzen wurden hingegen durch die Behandlung nicht oder nur unwesentlich geschädigt.

Wenn die beobachteten Wirkungswerte der Mischungen bereits die formale Summe der Werte zu den Versuchen mit Einzelapplikationen übertreffen, dann übereinstimmen sie den Erwartungswert nach Colby ebenfalls, der sich nach folgender Formel errechnet (vgl. S. R. Colby, in Weeds 15 (1967) S. 20 bis 22):

$$E = A + B - (A \times B / 1000)$$

Dabei bedeuten:

30 A, B = Wirkung der Komponente A bzw. B in Prozent bei einer Dosierung von a bzw. b Gramm ai /ha.

E = Erwartungswert in % bei einer Dosierung von a+b Gramm ai/bha.

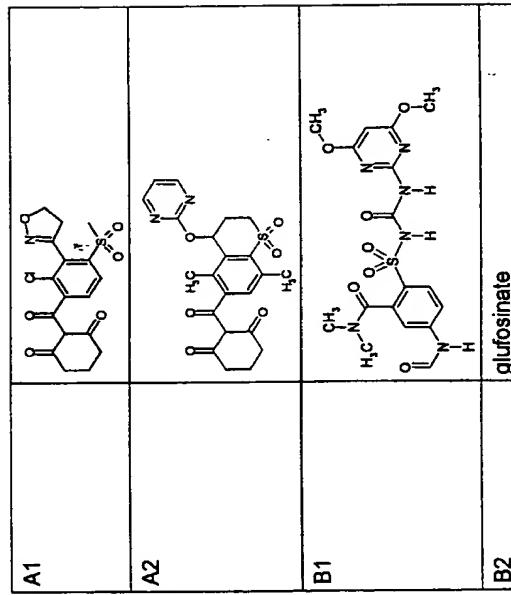
Die beobachteten Werte der nachfolgenden Versuchsbeispiele liegen über den Erwartungswerten nach Colby.

5 Die Abkürzungen bedeuten:

CHEAL	Chenopodium album	ECHCG	Echinocloa crus galli
GALAP	Galium aparine	KCHSC	Kochia scoparia
LAMAM	Lamium amplexicaule	HBPU	Pharbitis purpurea
POLCO	Polygonum convolvulus	POROL	Portulaca oleracea

10

In den Beispielen wurden die folgenden Verbindungen verwendet:



Beispiel B.I

Verbindung	Dosierung [g aai/ha]	KCHSC	
		gefunden	Wert E (nach Colby)
A1	25	28	
B1	30	30	
	60	33	
A1 + B1	25 + 30	65	57
	25 + 60	72	60

5

Beispiel B.II

Verbindung	Dosierung [g aai/ha]	PHBPU	
		gefunden	Wert E (nach Colby)
A2	50	65	
B1	30	20	
A2 + B1	50 + 30	90	84

10

Beispiel B.III

Verbindung	Dosierung [g aai/ha]	PHBPU	
		gefunden	Wert E (nach Colby)
A2	100	45	
B2	500	43	
A2 + B2	100 + 500	94	86

15

Beispiel B.IV

Verbindung	Dosierung [g ai/haj]	CHEAL gefunden	Wert E (nach Colby)
A2	100	34	
B2	500	60	
A2 + B2	100 + 500	100	92

5

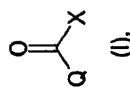
Beispiel B.V

Verbindung	Dosierung [g ai/haj]	POROL gefunden	Wert E (nach Colby)
A2	100	0	
B1	30	43	
A2 + B1	100 + 30	80	43

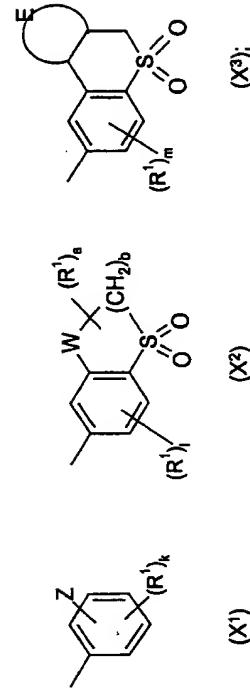
10

1. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt an
mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) sowie deren
landwirtschaftlich üblichen Salze (Komponente A)

A) 5



worauf

10 X einen Rest X¹, X² oder X³Q einen Rest Q¹, Q², Q³, Q⁴ oder Q⁵

oder $O-(CH_2)_p-O-(CH_2)_w-R^{20}$;

W	eine der Gruppen W ¹ , W ² , W ³ oder W ⁴	
W		(W ²)
W		(W ³)
W	O oder NR ²⁸	(W ⁴)
Y		
E	zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen einen Phenylring oder einen 5- bis 6-gliedrigen teilgesättigt, vollständig ungesättigt oder Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff wobei der Heterocycles nicht mehr als enthält und der die Gruppe E enthalten gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch (C ₁ -C ₆)-Alkoxy, Halogen-(C ₁ -C ₆)-alkoxy alkylthio, (C ₁ -C ₆)-Alkylsulfinyl, Halogen- Alkylsulfonyl, Halogen-(C ₁ -C ₆)-alkylsulf Alkylaminosulfonyl, (C ₂ -C ₁₂)-Dialkylamin Alkoxyalkyl, (C ₂ -C ₆)-Alkoxy carbonyl, (C Nitro oder gegebenenfalls durch (C ₁ -C ₆)- substituiertes Pyridyl substituiert ist;	
R ¹	Halogen, Cyano, Nitro, (Y') _n -S(O) _q R ²⁸ , durch ein bis fünf Halogenatome oder substituiertes (C ₁ -C ₆)-Alkyl, (C ₂ -C ₆)-Alk Alkoxy;	R ² , R ³ , R ⁵ und R ⁷ unabhängig voneinander

R^4 Wasserstoff, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkoxy substituiertes $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkyl, $(C_3\text{-}C_6)$ -Cycloalkyl, Tetrahydropyranyl-4 oder Tetrahydrothiopyranyl-3;

R^5 R^6 Wasserstoff, $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkylthio und $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkoxy substituiertes $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkyl, $(C_3\text{-}C_6)$ -Cycloalkyl, Tetrahydropyranyl-3, Tetrahydropyranyl-4 oder CO_2R^{15} , oder R^4 und R^6 bilden gemeinsam eine Bindung oder einen drei- bis sechsgliedrigen carbocyclischen Ring;

R^8 OR^{28} , Thio, $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkylthio, Halogen-($C_1\text{-}C_6$)-alkylthio, $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkoxythio, $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkylsulfonyl, $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkylsulfonyl, Halogen-($C_1\text{-}C_6$)-alkylsulfonyl, Halogen, $NR^{28}R^{27}$, Phenylthio, Phenylsulfonyl oder Phenylcarbonylmethylthio, wobei die drei letztgenannten Gruppen gegebenenfalls durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkyl, Halogen, Cyano und Nitro substituiert sind;

R^{13} $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkyl, Halogen-($C_1\text{-}C_6$)-alkyl, Halogen-($C_3\text{-}C_6$)-cycloalkyl oder gegebenenfalls durch ein bis vier Reste $(C_1\text{-}C_3)$ -Alkyl substituiertes $(C_3\text{-}C_6)$ -Cycloalkyl;

R^{14} Cyano, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkoxy carbonyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkyl carbonyl, $S(O)_q\text{-}R^{30}$ oder $C(O)NR^{28}R^{27}$;

R^{15} $(C_1\text{-}C_4)$ -Alkyl, Halogen-($C_1\text{-}C_4$)-alkyl oder $NR^{28}R^{27}$;

R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander gegebenenfalls durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkyl, Halogen-($C_1\text{-}C_6$)-alkyl, $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkoxy und Halogen-($C_1\text{-}C_6$)-alkoxy substituiertes $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alketyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkinyl, Halogen-($C_1\text{-}C_6$)-alkyl, Aryl oder Aryl-($C_1\text{-}C_6$)-alkyl;

R^{18} und R^{19} unabhängig voneinander Wasserstoff oder R^{16} , oder R^{18} und R^{19} bilden zusammen eine $(C_2\text{-}C_5)$ -Alkenylkette;

R^{20} $(C_1\text{-}C_4)$ -Alkyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alketyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkinyl, Halogen-($C_1\text{-}C_6$)-alkyl, Halogen-($C_2\text{-}C_6$)-alkyl, $(C_1\text{-}C_6)$ -Alkoxy, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkenyloxy, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkinyloxy, Halogen-($C_1\text{-}C_6$)-alkoxy, Halogen-($C_2\text{-}C_6$)-alkinyloxy oder Halogen-($C_2\text{-}C_6$)-alkenyl oxy;

R^{21} Wasserstoff, $(C_1\text{-}C_4)$ -Alkyl, Halogen-($C_1\text{-}C_4$)-alkyl, Z' , $O\text{-}Z'$, $S\text{-}Z'$ oder $NR^{30}Z'$;

R^{22} Wasserstoff, $(C_1\text{-}C_4)$ -Alketyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkenyl oder $(C_2\text{-}C_4)$ -Alkinyl, oder R^{21} , R^{22} bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie gebunden sind, eine Carbonylgruppe oder eine gegebenenfalls durch ein oder zwei $(C_1\text{-}C_3)$ -Alkylreste substituierte $O\text{-}CH_2CH_2O$ Gruppe, oder R^{21} steht für Wasserstoff und R^{22} steht für Z' ;

R^{23} Wasserstoff, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkoxy carbonyl, Halogen-($C_2\text{-}C_6$)-alkoxy carbonyl, $S(O)_q\text{-}R^{28}$, CO_2H oder Cyano;

R^{24} Wasserstoff, $(C_1\text{-}C_4)$ -Alkyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkenyl oder $(C_2\text{-}C_4)$ -Alkinyl;

R^{25} Wasserstoff, $(C_1\text{-}C_4)$ -Alkyl, Halogen-($C_1\text{-}C_4$)-alkyl oder $Halogen-(C_3\text{-}C_6)$ -cycloalkyl;

R^{26} Wasserstoff, $(C_1\text{-}C_4)$ -Alkyl, Halogen-($C_1\text{-}C_4$)-alkyl, Z' , $O\text{-}Z'$, $S\text{-}Z'$ oder $NR^{30}Z'$;

R^{27} Wasserstoff, $(C_1\text{-}C_4)$ -Alketyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkenyl oder $(C_2\text{-}C_4)$ -Alkinyl, oder R^{21} , R^{22} bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem sie gebunden sind, eine Carbonylgruppe oder eine gegebenenfalls durch ein oder zwei $(C_1\text{-}C_3)$ -Alkylreste substituierte $O\text{-}CH_2CH_2O$ Gruppe, oder R^{21} steht für Wasserstoff und R^{22} steht für Z' ;

R^{28} Wasserstoff, $(C_1\text{-}C_4)$ -Alkyl, Halogen-($C_1\text{-}C_4$)-alkyl oder $Halogen-(C_3\text{-}C_6)$ -cycloalkyl;

R^{29} Wasserstoff, $(C_1\text{-}C_4)$ -Alketyl, $(C_2\text{-}C_6)$ -Alkenyl oder $(C_2\text{-}C_4)$ -Alkinyl;

R^{30} Wasserstoff, $(C_1\text{-}C_4)$ -Alkyl, Halogen-($C_1\text{-}C_4$)-alkyl oder $Halogen-(C_3\text{-}C_6)$ -cycloalkyl;

R^{23} und R^{24} unabhängig voneinander (C_1 - C_6)-Alkyl, Halogen-(C_1 - C_6)-alkyl, (C_3 - C_6)-Cycloalkyl, (C_2 - C_6)-Alkenyl, Halogen-(C_2 - C_6)-alkenyl, (C_2 - C_6)-Alkinyl, Halogen-(C_2 - C_6)-alkinyl oder Z^1 ,

5 R^{25} Z^1 ; 5

R^{26} Wasserstoff oder (C_1 - C_6)-Alkyl;

R^{27} Wasserstoff, (C_1 - C_6)-Alkyl oder (C_1 - C_6)-Alkoxy, oder

10 R^{28} und R^{27} bilden zusammen (CH_2)₂, (CH_2)₃, (CH_2)₄, (CH_2)₅, oder (CH_2)₂O(CH_2)₂;

R^{28} (C_1 - C_4)-Alkyl, Halogen-(C_1 - C_4)-alkyl oder $NR^{28}R^{27}$;

15 R^{28} Wasserstoff, (C_1 - C_6)-Alkyl, Halogen-(C_1 - C_6)-alkyl, (C_2 - C_6)-Alkoxyalkyl, Formyl, (C_2 - C_6)-Alkylcarbonyl, (C_2 - C_6)-Alkoxy carbonyl, $C(O)NR^{28}R^{27}$, (C_1 - C_6)-Alkylsulfonyl, Halogen-(C_1 - C_6)-alkylsulfonyl, oder gegebenenfalls im

Phenylring durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe (C_1 - C_3)-Alkyl, Halogen, Cyano und Nitro substituiertes Phenyl, Benzyl, Benzoyl, $CH_2C(O)Phenyl$ oder $Phenylsulfonyl$;

20 R^{30} (C_1 - C_6)-Alkyl oder (C_1 - C_6)-Alkoxy;

a 0, 1, 2, 3 oder 4;

b 1 oder 2;

k 0, 1, 2 oder 3;

m 0 oder 1;

30 l 0, 1 oder 2;

m 0 oder 1;

n 0 oder 1;

p 1, 2 oder 3;

q 0, 1 oder 2;

w 0, 1, 2 oder 3 bedeuten,

10 und 10

$B)$ mindestens einer Verbindung (Komponente B) aus einer der Gruppen

B-a) der selektiv in Getreide gegen monokotyle und/oder dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbizide,

15 B-b) der selektiv in Mais gegen monokotyle und/oder dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbizide,

B-c) der selektiv in Reis gegen monokotyle und/oder dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbizide,

B-d) der nichtselektiv im Nictikulturland und/oder selektiv in transgenen Kulturen gegen monokotyle und/oder dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbizide,

20 wobei diese Mittel die Verbindungen der Formel I) oder deren Salze (Komponente A) und die Verbindungen der Gruppen B-a) bis B-d) (Komponente B) in einem Gewichtsverhältnis von 1:2000 bis 200:1 enthalten.

25 2. Herbizide Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente A eine Verbindung der allgemeinen Formel I, in der Q für einen der Reste Q^1 , Q^2 , Q^3 oder Q^4 steht, enthalten.

30 3. Herbizide Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente A eine Verbindung der allgemeinen Formel I, in der Q für einen der Reste Q^1 , Q^2 oder Q^3 steht, enthalten.

4. **Herbizide Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente A) eine Verbindung der allgemeinen Formel I, in der Q für einen der Reste Q¹ oder Q³ steht, enthalten.**

5. **Herbizide Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente A) eine Verbindung der allgemeinen Formel I, in der X für einen Rest X¹ steht, enthalten.**

prosulfuron, pyridate, rimsulfuron, thienylchlor, thifensulfuron-methyl, tritosulfuron und N-[{4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl}-amino carbonyl]-2-dimethylaminocarbonyl-5-formylbenzolsulfonamid enthalten.

10. **Herbizide Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente B) mindestens ein Herbizid aus der Gruppe B-a), umfassend amidosulfuron, bentazon, bromoxynil, carfentrazone-ethyl, chlortoluron, clodinafop, cloransulam-methyl, diclofop-methyl, fenoxaprop-p-ethyl, florasulam, flufenacet, fluoroglycofen-ethyl, flupyrsulfuron-methyl-sodium, iodosulfuron, isoproturon, metsulfuron, pendimethalin, pyraflufen-ethyl, sulfosulfuron, thifensulfuron, tralkoxydim, tribenuron, 2-Amino-4-(1-fluor-1-methylethyl)-6-(3-phenyl-1-cyclobutyl-1-propylamino)-1,3,5-triazin und N-[{4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl}-amino carbonyl]-2-methoxycarbonyl-5-methylsulfonylaminomethyl-benzolsulfonamid enthalten.**

15. **Herbizide Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente B) mindestens ein Herbizid aus der Gruppe B-b), umfassend acetochlor, alachlor, atrazin, bromoxynil, carfentrazone-ethyl, dicamba, diflufenzopyr, dimethenamid, flufenacet, flumetsulam, fluthiacet-methyl, halosulfuron, imazamox, imazapyr, imazaquin, imazaquin, imazapyr, imazamox, imazaquin, metosulam, meiribuzin, nicosulfuron, pentoxamid, pendimethalin, primisulfuron,**

20. **Herbizide Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente B) mindestens ein Herbizid aus der Gruppe B-c), umfassend anilofos, azimsulfuron, benifuresate, bensulfuron, bentazon, benthiocarb, bromobutide, bispyribac-sodium, butachlor, cinosulfuron, clomazone, cyclosulfuron, ethoxysulfuron, esprocarb, imazosulfuron, KPP-314, pyribenzoxim, mefenacet, molinate, oxazidomefone, OK9701, oxadiargyl, pretilachlor, propanil, pyrazosulfuron, quinclorac, thienylchlor, tridopyr und 1-(3-Chlor-4,5,6,7-tetrahydropyrazolo-[1,5-a]-pyridin-2-yl)-5-(methylpropargylamino)-4-pyrazolylcarbonitril, enthalten.**

25. **Herbizide Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente B) mindestens ein Herbizid aus der Gruppe B-d), umfassend glufosinate, glyphosate, imazamox, imazaquin, imazethapyr und sulfosate, enthalten.**

30. **Herbizide Mittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie glufosinate oder glyphosate enthalten.**

14. **Herbizide Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis A: B der kombinierten Herbizide A) und B) im Bereich von 1:20 bis 50:1 liegt.**

5 15. **Herbizide Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1-99 Gew.-% Herbizide A) und B) und 99 bis 0,1 Gew.-% im Pflanzenschutz übliche Formulierungsmittel enthalten.**

16. **Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Herbizide A) mit einem oder mehreren Herbiziden B) auf die Schadpflanzen, Pflanzenteile davon oder die Anbaufläche appliziert, wobei die Kombination der Herbizide A) und B) wie in einem der Ansprüche 1 bis 15 definiert ist.**

15 17. **Verwendung einer Kombination aus Herbiziden A) und B) als herbizides Mittel zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, wobei die Kombination der Herbizide A) und B) wie in einem der Ansprüche 1 bis 15 definiert ist.**

Es werden herbizide Mittel enthaltend

A) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Hemmstoffe der Hydroxyphenylpyruvat-Dioxygenase und

10 B) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe

B-a) der selektiv in Getreide gegen monokotyle und/oder dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbizide,

B-b) der selektiv in Mais gegen monokotyle und/oder dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbizide,

15 B-c) der selektiv in Reis gegen monokotyle und/oder dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbizide,

B-d) der nichtselektiv im Nictikulturland und/oder selektiv in transgenen Kulturen gegen monokotyle und/oder dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbizide beschrieben.

Diese Mittel weisen eine gegenüber den einzeln angewandten Herbiziden überlegene Wirkung auf.